

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-266852

(43)Date of publication of application : 22.09.1992

(51)Int.Cl. C07C 69/88
C07C 67/52

(21)Application number : 03-027196

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 21.02.1991

(72)Inventor : KASHIWA HIDENORI
ISHIBASHI MASAYASU
TAKAHATA KAZUNORI

(54) PURIFICATION OF P-HYDROXYBENZOIC ACID PHENYL ESTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an industrially advantageous recrystallization purification process to get phenyl p-hydroxybenzoate having high purity.

CONSTITUTION: Phenyl p-hydroxybenzoate is dissolved in a 1-5C aliphatic alcohol (e.g. ethanol) and water is added to the solution to precipitate phenyl p- hydroxybenzoate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-27196

⑬ Int. Cl.³
D 21 H 19/56

識別記号 庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月5日

8723-4L D 21 H 1/28 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 印刷用塗被紙の製造方法

⑯ 特 願 平1-157047

⑰ 出 願 平1(1989)6月19日

⑱ 発 明 者 藤 木 康 浩 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内
⑱ 発 明 者 黒 田 多 喜 男 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内
⑱ 発 明 者 山 脇 一 公 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑱ 発 明 者 佐 藤 信 雄 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
⑲ 出 願 人 神 崎 製 紙 株 式 会 社 東京都千代田区神田小川町3丁目7番地
⑲ 出 願 人 日 本 合 成 ゴ ム 株 式 会 社 東京都中央区築地2丁目11番24号
⑳ 代 理 人 弁 理 士 蓮 見 勝

明 細 書

1. 発明の名称 印刷用塗被紙の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 原紙の片面又は両面に顔料及び接着剤を主成分とする水性塗被組成物を塗被乾燥後、表面仕上げを行う印刷用塗被紙の製造方法において、該原紙の動的濡れ値が $-0.32\text{g} \sim -0.15\text{g}$ であり、且つ接着剤として下記単量体組成、

(a) 共役ジエン 35～50重量%

(b) エチレン系不飽和カルボン酸グリシジルエステル 1～5重量%

(c) ビニルシアン化合物 0～30重量%

(d) 芳香族ビニル化合物 15～35重量%

(e) エチレン系不飽和カルボン酸アルキルエステル 5～40重量%

(f) エチレン系不飽和カルボン酸 1～10重量%

から成る平均粒子径が $1000 \sim 1800 \text{ \AA}$ 、及びゲル含有量が75～95重量%である共重合体ラテックスであって、さらに下記条件、

(i) 該共重合体ラテックスの乾燥フィルムを 40°C の温水に5時間浸漬した後のフィルムの乾燥重量の減少率が5%以下であり、

且つ

(ii) 該共重合体ラテックスの乾燥フィルムを 50°C で24時間紫外線照射を行った後、温度 140°C 、荷重 160 Kg/cm^2 、ノズルサイズ 1 mm (内径) $\times 1 \text{ mm}$ (長さ)の条件下に測定したQ値と紫外線照射前の同じフィルムを用いて同一条件で測定したQ値に対する比が0.05以上、

を満足する共重合体ラテックスを顔料100重量部当り3～35重量部使用することを特徴とする印刷用塗被紙の製造方法。

(2) 原紙の動的濡れ値が $-0.30 \sim -0.05 \text{ g}$ である請求項(i)記載の印刷用塗被紙の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、耐環境条件の優れた印刷用塗被紙

の製造方法に関し、特に印刷された塗被紙が瓶取いは缶等に貼付された後、長期の保存や冷却等を目的として過酷な環境条件下に置かれた場合でも、塗被面のコート層の劣化や剝離等による印刷効果の劣化を生じない耐環境適性の優れたラベル及び包装用等の印刷用塗被紙の製造方法に関する。

「従来の技術」

ラベル用印刷用塗被紙は、所謂ラベルや包装用として酒、ビール、ワイン、ウイスキー、清涼飲料水、醤油、瓶詰め、缶詰等のラベル用紙、包煙用紙、菓子類の包装用の他、化粧品や薬品等の包装箱類用及び屋外のポスター等の用途に、通常片面に塗被層を設け、該塗被層面に印刷されて広く用いられている（以後、これらを片面塗被紙と称する）。

これ等の片面塗被紙は、印刷後小断ちされ、瓶や缶等に貼付けされた後、商品として倉庫に保管されたり、店頭に陳列されたりした後、一般消費者に渡り、家庭等では冷水に漬けられたり、紫外線殺菌灯付の冷蔵庫に保管されることもある。ま

た汚れた手で触れられたりして用途、目的を達することになる。

さらに、包装用やポスター等の用途では紫外線や風雨に曝されることがしばしばある。この様に片面塗被紙は印刷後、紫外線、温度、湿度、水、油等種々な条件が複合した環境下で使用されることになる。このために、基本的に原紙上に顔料及び接着剤を含む水性塗被液が塗被、乾燥されてなる片面塗被紙は印刷や必要な加工を施された後、上記の如きラベルや包装紙として利用されることになるが、製品の保存、陳列、或いはその目的に応じた使用中に印刷された塗被層の一部が劣化した状態となって印刷面の一部が剝がれ落ち、商品価値を著しく損なう問題がしばしば発生している。

従って、各種の環境条件下でも常に安定した印刷効果を維持できる片面塗被紙、所謂耐環境適性の優れた片面塗被紙が強く望まれている（以下耐環境適性と呼ぶ）。しかしながら、これ等の用途での保存、陳列或いは使用される環境が一定ではなく、複雑に重なった条件の場合に問題が発生す

る為、原因が掴み難く、その完全な対策が無いのが現状である。

「発明が解決しようとする課題」

上記の如き事情から、本発明者等は片面塗被紙、特に過酷な環境条件下での耐久性及印刷効果を保持することのできる優れた片面塗被紙を得る方法について鋭意検討、研究を行った結果、特定の動的濡れ値を有する原紙と水性塗被組成物の接着剤として特定の共重合体ラテックスを用いることによって、印刷適性及び耐環境適性の極めて優れた塗被紙が得られることを見出したのである。

「課題を解決するための手段」

本発明は、原紙の片面又は両面に顔料及び接着剤を主成分とする水性塗被組成物を塗被乾燥後、表面仕上げを行う印刷用塗被紙の製造方法において、該原紙の動的濡れ値が $-0.32g \sim -0.15g$ であり、且つ接着剤として下記単量体組成、

- | | |
|----------------------------|----------|
| (a) 共役ジエン | 35～50重量% |
| (b) エチレン系不飽和カルボン酸グリンジルエステル | 1～5重量% |

- | | |
|---------------------------|----------|
| (c) ビニルシアン化合物 | 0～30重量% |
| (d) 芳香族ビニル化合物 | 15～35重量% |
| (e) エチレン系不飽和カルボン酸アルキルエステル | 5～40重量% |
| (f) エチレン系不飽和カルボン酸 | 1～10重量% |

から成る平均粒子径が $1000 \sim 1800 \text{ \AA}$ 、及びゲル含有量が75～95重量%である共重合体ラテックスであって、さらに下記条件、

- (i) 該共重合体ラテックスの乾燥フィルムを40℃の温水に5時間浸漬した後のフィルムの乾燥重量の減少率が5%以下であり、

且つ

- (ii) 該共重合体ラテックスの乾燥フィルムを50℃で24時間紫外線照射を行った後、温度140℃、荷重160 Kg/cm²、ノズルサイズ1mm（内径）×1mm（長さ）の条件下に測定したQ値と紫外線照射前の同じフィルムを用いて同一条件で測定したQ値に対する比が0.05以上、

を満足する共重合体ラテックスを顔料 100重量部
当り 3~35重量部使用することを特徴とする印刷
用塗被紙の製造方法である。

「作用」

本発明者等は、ラベル用塗被紙等の耐環境適性
について数多くの実験を行い、鋭意研究、検討を
重ねることによって塗被層の耐紫外線性、耐水性、
耐温度性、接着強度等の改良を試みてきた。しか
し、塗被層の改良だけでは満足すべき十分な耐環
境適性を得ることができなかった。他方、塗被層
に極端な耐水性や耐紫外線性等を付与する対策を
講じると印刷適性（オフセット濡し水適性、イン
キ受性、インキ乾燥性等）不良やラベル用塗被
紙の重要な品質特性である印刷後の小断ちカール
適性、即ちラベル用紙を商品（例えば酒瓶、ウイ
スキー瓶等或いは缶詰等）に貼付したり、或いは
包装紙として高速自動瓶貼り機や自動包装機にか
ける際にカール不良により機械通過適性が著しく
低下することが判った。このため、更に研究を続
け、断層写真等による解析結果から片面塗被紙の

環境適性が得られない。

ここに、原紙の動的濡れ値とは、動的濡れ性試
験器（WET-3000/レスカ製）を用いて、原紙
の水に対する濡れ易さを時間的に測定した値であ
る。即ち、上記試験器を用いて $2 \times 5 \text{ cm}$ の試験片
（紙）を 16 mm / 秒の速さで水中 12 mm の深さに 10 秒
間浸漬した時の時間的濡れの大きさ（付着力）を
測定するものであり、濡れの大きさ（以後、動的
濡れ値と呼称する）は値が小さい程濡れ難く、大
きくなる程濡れ易いことを示すものである。この
濡れ値について、さらに研究した結果、この試験
器で測定される時間的な濡れ値として水浸漬後 2
秒後の濡れ値が本発明の方法における耐環境適性
に極めて大きな影響を及ぼすことが判った。従っ
て、本発明でいう動的濡れ値とは水浸漬後 2 秒後
の測定値を指すものである。

また、原紙の動的濡れ値のコントロールは、パ
ルプ組成、叩解条件、填料の種類と添加量、紙力
剤、内添サイズ剤、pH、表面サイズ剤、表面処
理剤、及び抄紙時のリテンションや乾燥条件等を

耐環境適性不良が、主として原紙層と塗被層の境
界面の劣化に起因していることを突き止め、塗被
層のみならず、広く原紙層と塗被層との関係に迄
検討を加えた。その結果、原紙と塗被層とに特定
条件を設定し、それらを組合わせることにより初
めて印刷適性に優れ、且つ耐環境適性の著しく改
良されたラベル用塗被紙（片面塗被紙）が得られ
ることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明の方法は、使用される原紙の動的濡れ値
を特定し且つその特定原紙の片面に特定の重合体
ラテックスを特定量配合せしめた水性塗被組成物
を塗被、乾燥後、表面仕上げを行う片面塗被紙の
製造方法である。

而して、本発明の方法で用いられる原紙の動的
濡れ値としては $-0.32 \sim 0.15 \text{ g}$ 、より好ましくは
 $-0.30 \sim 0.05 \text{ g}$ の範囲にある時に極めて有効に所
望の効果をj得ることができるものである。因みに、
 -0.32 g 未満では耐環境適性が劣り、且つ前記の
ラベル用塗被紙に要望される小断ちカール適性が
損なわれる。また、 0.15 g を越えると所望の耐環

個々の抄紙機及び抄紙条件により適宜調整して決
定されるものであり、一概に特定できるものでは
ない。なお、本発明の方法で特定して原紙の動的
濡れ値と耐環境適性との間に見られた明瞭な相関
関係は、従来の原紙の性質として一般に測定され
ているコブ吸水度、ステキヒトサイズ度等の値と
の間には見出せなかった。

さらに、本発明の方法で用いられる原紙として
は、既に述べたように特定の動的濡れ値を有する
ことが必須であるが、少なくとも水性塗被組成物
が塗被される面が澱粉類等の水性液で予め処理さ
れている原紙を用いると、より優れた印刷斑点解
消効果を得ることができる。即ち、原紙の抄造時
又は塗被組成物を塗被する前にサイズプレス、ビ
ルブレードコーター、ゲートロールコーター、ブ
レードコーター等で澱粉類の水性液を塗被或いは
含浸した場合には、原紙表面の強度が改良されて、
より良い耐環境適性が付与されるものである。

次に、本発明の方法で用いられる水性塗被組成
物の特定成分である重合体ラテックス（接着剤）

について詳述する。

本発明の方法で使用される特定の共重合体ラテックスは公知の方法、即ち、水性媒体中で乳化剤、重合開始剤、重合連鎖移動剤等を用いる乳化重合法により製造することのできるものである。

共重合体ラテックスの単量体組成については、既に述べた通り下記の如き構成からなることを特徴とするものである。即ち、

- (a) 共役ジエン 35～50重量%
- (b) エチレン系不飽和カルボン酸グリシジルエステル 1～5重量%
- (c) ビニルシアン化合物 0～30重量%
- (d) 芳香族ビニル化合物 15～35重量%
- (e) エチレン系不飽和カルボン酸アルキルエステル 5～40重量%
- (f) エチレン系不飽和カルボン酸 1～10重量%

から成る平均粒子径が1000～1800Å、且つゲル含有量が75～95重量%である共重合体ラテックスであって、さらに下記条件、

(b) エチレン系不飽和カルボン酸グリシジルエステルとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の一塩基性不飽和カルボン酸、イタコン酸、マレイン酸等の二塩基性不飽和カルボン酸のモノ又はジグリシジルエステル、2-メチルグリシジルエステル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール類のモノグリシジリエーテルモノアクリレートもしくはモノメタクリレート類、又はこれらのグリコール類のモノグリシジルエステルモノアクリレート又はモノメタクリレート類が使用できる。配合量を1～5重量%に特定するものであるが、因みに1重量%未満の場合は本発明の所望する耐環境適性効果が得られず、一方5重量%を超えると重合安定性が悪化するようになる。

(c) ビニルシアン化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を例示できる。これらは印刷光沢を向上させる作用がある。配合量としては0～30重量%であり、30重量%を超えると接着強度が低下する。

(i) 該共重合体ラテックスの乾燥フィルムを40℃の温水に5時間浸漬した後のフィルムの乾燥重量の減少率が5%以下であり、

且つ

(ii) 該共重合体ラテックスの乾燥フィルムを50℃で24時間紫外線照射を行った後、温度140℃、荷重160 Kg/cm²、ノズルサイズ1mm(内径)×1mm(長さ)の条件下に測定したQ値と紫外線照射前の同じフィルムを用いて同一条件で測定したQ値に対する比が0.05以上、

を満足する共重合体ラテックスである。

先ず、(a) 共役ジエンとしては、例えばブタジエン、イソブレン、2-クロル-1,3-ブタジエン等が挙げられる。これらの単量体は共重合体に適度な弾性及び膜の硬さを与えるために35～50重量%の範囲であることが必要である。因みに、35重量%未満の場合は、充分な接着強度が得られず、他方50重量%を超えると柔らかくなり過ぎ、耐水性に劣るようになる。

(d) 芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等があり、15～35重量%の間で配合される。15重量%未満では耐水性が低下し、一方35重量%を超えると耐環境適性効果が得られない。

(e) エチレン系不飽和カルボン酸アルキルエステルとしては、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート又はエチレン系不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル等が挙げられる。

アルキルアクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等があり、アルキルメタクリレートとしてはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート等があり、またエチレン系不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルとしては、 β -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -ヒドロキシメタクリレート等の単独或いは二種以上が混合して用いられる。配合量は5～40重量%であり、5重量%未満の場合は重合安定性が低下し、40重量%を超えると耐水性が劣るようになる。